



Title	含窒素化合物の電子構造と気相反応速度の研究
Author(s)	岡田, 和夫
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32064
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	岡 田 和 夫
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 3 1 0 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	含窒素化合物の電子構造と気相反応速度の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笛野 高之 (副査) 教 授 大竹 伝雄 教 授 寺西士一郎

論 文 内 容 の 要 旨

第一部では衝撃波管を用いて CF_3CN 及び HNCO の熱分解を研究した。簡単なシアノ化合物では、初期解離過程は二分子反応である事が認められているが、これらの延長として CF_3CN の熱分解を研究した。CN ラジカル濃度を追跡した結果、多原子分子にもかかわらず初期過程は第三体との二分子解離反応であることが解った。また、イミノ化合物の代表として HNCO の衝撃波分解を研究した。 HNCO , ^1NH , ^3NH , NCO の四つの分子種の濃度を追跡した結果、初期解離過程は上と同様、二分子反応であること、また $^3\text{NH} + \text{CO}$ に解離する過程が主であることがわかった。これはスピン禁制過程である事を考慮すると、ポテンシャル曲面が乗り移り易い様相を呈している事を示唆している。

第二部では、閃光光分解装置の再製作・改良及び HN_3 系の光分解反応研究への応用を述べた。 ^1NH , ^3NH の濃度変化を追跡した結果、 ^1NH による HN_3 からの引き抜き反応の他に、 ^3NH による抜き反応も重要であるという示唆を得た。精度を上げた実験の集積が必要である。

第三部では、いくつかの興味ある含窒素化合物の電子構造及びポテンシャル曲面を一般化されたハートリーフォック分子軌道法により計算した。先づ手始めとして非常に不安定な物質である N_2O_3 について研究した結果、 NO_2 グループ 2 つが同一平面内にある構造が安定である事、及び従来言われている様なイオン性と共にラジカル性も有している事が解った。この方法を HNCO 系等に適用した結果、 HNCO については、先の実験結果を支持するような、ポテンシャル曲面を有している事が解った。

論文の審査結果の要旨

本論文は、数種類の含窒素化合物の電子構造に理論的検討を加えるとともに、熱もしくは光による分解反応の機構と速度を実験によって解明したものである。まず、 CF_3CN の熱分解機構を確立し、その手法を活かして、衝撃波による HNCO の分解反応を分光学的に追跡し、 $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ の発生過程がスピン禁制反応であるにもかかわらず比較的高速に進行することを見出すとともに、 $\text{NH}(^1\Delta)$ も HNCO の直接解離によって発生してくることを明らかにした。一方、 HN_3 の閃光光分解では $\text{NH}(^1\Delta)$ の発生が初期過程であることを確認し、その後続反応の速度論的特徴を $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ への失活と HN_3 からの H 引抜きとを主体とする機構によってほぼ満足に解釈しうることを示した。さらに、 HNCO の熱分解に伴うポテンシャルエネルギーの変化を UHF 分子軌道計算した結果、1 重項と 3 重項の曲線交叉の様相が実験からの帰納とよく一致することを確認した。これらは、現在開発の十分ではない NH ラジカルの化学を飛躍的に進展させる基礎研究成果として有意義であり、博士論文の内容として十分の価値があると思われる。